



(72) SENNINGER, Thierry, FR

(72) SANCHEZ, Laurent, FR

(71) ELF ATOCHEM S.A., FR

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> C08F 4/80

(30) 1996/08/30 (96 10 634) FR

(54) **CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION PROCESS FOR  
(METH)ACRYLIC AND VINYL MONOMERS IN THE  
PRESENCE OF AN FE, RU OR OS COMPLEX AND  
(CO)POLYMERS OBTAINED**

(54) **PROCEDE DE (CO)POLYMERISATION RADICALAIRE  
CONTROLEE DE MONOMERES (METH)ACRYLIQUES ET  
VINYLIQUES EN PRESENCE D'UN COMPLEXE DE FE, RU  
OU OS ET (CO)POLYMERES OBTENUS**

(57) Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on polymérise ou copolymérise en masse, solution, émulsion ou suspension, à une température pouvant descendre jusqu'à 0 °C, au moins un desdits monomères en présence d'un système d'amorçage comprenant au moins un composé générateur de radicaux et au moins un catalyseur constitué par un complexe de métal  $MA_a(L)_n$  où : M = Fe, Ru ou Os ; A = halogène ou pseudo-halogène ; les L, identiques ou différents, représentent chacun un ligand, pouvant être un ligand chiral, qui est choisi parmi  $PRR'R''$ ,  $P(OR)(OR')(OR'')$ ,  $NRR'R''$ ,  $ORR'$ ,  $SRR'$ ,  $SeRR'$ ,  $AsRR'R''$ ,  $SbRR'R''$ , où chaque R, R', R'' représente indépendamment un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, éventuellement substitué, ou un groupe aromatique éventuellement substitué, au moins deux de ces ligands pouvant être reliés entre eux par un ou plusieurs radicaux bivalents : a est un entier compris entre 1 et 3 ; n est un entier compris entre 1 et 3 ; et en l'absence d'activateurs, les systèmes chlorure de 1-phényléthyle/RuCl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub> et chlorure de benzyle/FeCl<sub>2</sub>-(EtO)<sub>3</sub>P (Ph = phényle ; Et = éthyle) étant exclus dans le cas de la polymérisation du styrène.

(57) This process is characterized by the fact that block, solution, emulsion or suspension polymerization or copolymerization is conducted, at temperatures as low as 0 °C, of at least one of the said monomers in the presence of an initiation system containing at least one radical-generating compound and at least one catalyst made up of a metal complex  $MA_a(L)_n$  where: M=Fe, Ru or Os; A=halogen or pseudo-halogen; the Ls, identical or different, each represent a ligand, which can be a chiral ligand, chosen among  $PRR'R''$ ,  $P(OR)(OR')(OR'')$ ,  $NRR'R''$ ,  $ORR'$ ,  $SRR'$ ,  $SeRR'$ ,  $AsRR'R''$ ,  $SbRR'R''$ , where each R, R', R'' independently represents an alkyl group in C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, eventually substituted, or an aromatic group, eventually substituted, with at least two of these ligands having the possibility of being linked to each other by one or more bivalent radicals : a is an integer between 1 and 3; n is an integer between 1 and 3; and in the absence of activators, the chloride systems of 1-phenylethyl/RuCl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub> and benzyl chloride /FeCl<sub>2</sub>-(EtO)<sub>3</sub>P (Ph=phenyl; Et=ethyl) being excluded in the case of styrene polymerization.

